

POSTADRESSE:
DR. E. NEUGEBAUER
POSTFACH 260 101
D-8000 MÜNCHEN 26

DR. ERICH NEUGEBAUER
PATENTANWALT
EUROPEAN PATENT ATTORNEY
ZUGELASSEN BEIM EUROPÄISCHEN PATENTAMT

554 / 151
BÜRO: 8000 MÜNCHEN 2
ZWEIBROCKENSTRASSE 10
EINGANG:
MORASSISTRASSE 2

27. Dezember 1

1A-4209

ONAHAMA SAKAI KAGAKU K.K.
Iwaki, Fukushima, Japan

Verfahren zur Herstellung von oberflächenbehandeltem
Bariumsulfat und eine dieses Bariumsulfat enthaltende
Harzzusammensetzung

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von oberflächenbehandeltem Bariumsulfat, dadurch gekennzeichnet, daß eine wässrige Lösung eines Alkalisilikates zu einer wässrigen Ausgangsaufschlammung von Bariumsulfat, welche Bariumionen im Überschuß enthält, zugesetzt wird, wobei das Alkalisilikat in Mengen von 0,1-30 Gew.-%, berechnet als Siliziumdioxid und bezogen auf das Gewicht des Bariumsulfates in der Aufschlammung, zur Niederschlagung von Bariumsilikat auf den Oberflächen des Bariumsulfates in der Aufschlammung zugesetzt wird, und anschließend eine Mineralsäure zu der erhaltenen Aufschlammung zugesetzt und diese auf einen pH-Wert nicht größer als etwa 7 zur Zersetzung des Bariumsilikates zu wasserhaltigem Siliziumdioxid eingestellt wird.

TELEFON
(089) 22 43 37 UND
(089) 29 25 61

TELEX 5-244 77 pat-d
TELEGRAMMADRESSE (CABLES):
BAVARIAPATENT MÜNCHEN

POSTSCHECKKONTO:
POSTSCHECKAMT MÜNCHEN
55 19-803 (BLZ 700 100 80)

BANKVERBINDUNG:
BAYER. VEREINSBANK MÜNCHEN
KONTO 565 500 (BLZ 700 202 70)

RECEIVED 1A 1970

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Bariumsulfat in der Ausgangsaufschlammung sphärisch ist und eine durchschnittliche Primärteilchengröße von nicht mehr als etwa $0,5 \mu\text{m}$ besitzt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Bariumsulfat in der Ausgangsaufschlammung in Form von Platten vorliegt und etwa $0,2$ bis $20 \mu\text{m}$ als maximalen Durchmesser aufweist.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausgangsaufschlammung Bariumionen in Mengen von etwa $0,1$ - 20 mol-\% , bezogen auf das Bariumsulfat in der Aufschlammung, enthält.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkalisilikat Natriumsilikat, Kaliumsilikat oder eine Mischung hiervon ist.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es weiterhin die Stufen der Zugabe einer wässrigen Lösung einer wasserlöslichen Metallverbindung zu der wässrigen Aufschlammung des Bariumsulfates mit dem wasserhaltigen Siliziumdioxid hierauf umfaßt, wobei die Metallverbindung in Mengen von etwa $0,1$ - 30 Gew.-% , berechnet als Gewicht des wasserfreien Metalloxids und bezogen auf das Gewicht des Bariumsulfates in der Aufschlammung, zugesetzt wird, und dann die Aufschlammung auf einen solchen pH-Wert eingestellt wird, daß die Metallverbindung zu wasserunlöslichem, wasserhaltigem Oxid des Metalls zersetzt und das wasserhaltige Metalloxid auf der Oberfläche des Bariumsulfats niedergeschlagen wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserlösliche Metallverbindung wenigstens eine Verbindung aus der Gruppe der wasserlöslichen Sulfate, basischen Sulfate, Komplexsalze, Halogenide oder Nitrate eines Metalles aus der Gruppe Magnesium, Aluminium, Zink, Zirkonium oder Titan ist.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserlösliche Metallverbindung Natriumaluminat ist.
9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es weiterhin die Stufe der Behandlung des Bariumsulfates, das wasserhaltiges Siliziumdioxid hierauf trägt, mit einem Silankupplungsmittel umfaßt.
10. Harzzusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Harz und Bariumsulfat in Plättchenform mit etwa 0,2-20 μm maximalem Durchmesser, 0,2 bis 20 μm Breite und 0,5-2 μm Dicke in einer Menge von nicht mehr als 50 Gew.-% des Harzes in der Zusammensetzung umfaßt.
11. Harzzusammensetzung nach Anspruch 10 in Form von Harzpressmassen.
12. Harzzusammensetzung nach Anspruch 10 in Form von Überzugsmassen.
13. Verwendung des nach einem der Ansprüche 1 bis 9 hergestellten, oberflächenbehandelten Bariumsulfates in Harzpressmassen, Harzüberzugsmassen und Harzpressformkörpern.

1 Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von
oberflächenbehandeltem Bariumsulfat mit verbesserter Dis-
5 pergierfähigkeit in Harzen und organischen Trägern sowie
Harzzusammensetzungen, welche solches oberflächenbehandel-
tes Bariumsulfat enthalten.

Allgemein wird Bariumsulfat durch Reaktion eines Barium-
10 salzes wie des Sulfids, Chlorids oder Nitrats mit Schwe-
felsäure oder einem Salz hiervon wie Natriumsulfat in ei-
ner wässrigen Lösung hergestellt. Diese Reaktion liefert
im allgemeinen sphärisches Bariumsulfat, das üblicherweise
eine primäre Teilchengröße von 0,3 bis 2 μ m besitzt. Das
15 auf diese Weise hergestellte Bariumsulfat wird abfiltriert,
mit Wasser gewaschen, getrocknet und für verschiedene An-
wendungszwecke pulverisiert. Es ist an sich bekannt, daß
Bariumsulfatteilchen zu größeren Sekundärteilchen von
mehreren μ m bis zu mehreren zig μ m im Verlauf des Trock-
20 nens und Pulverisierens aggregieren, und daß wegen der
großen Kohäsionskraft zwischen den Teilchen bei umso
kleinerer Primärteilchengröße die Sekundärteilchengröße
umso größer wird. Insbesondere bilden Primärteilchen mit
einer Teilchengröße von nicht mehr als 0,1 μ m einen har-
25 ten, getrockneten Kuchen nach dem Abfiltrieren und Trock-
nen, und der Kuchen ergibt große Sekundärteilchen mit
mehreren zig bis zu mehreren hundert μ m Teilchengröße,
wenn er in einer üblichen Pulverisiereinrichtung, z.B.
einer Hammermühle, pulverisiert wird. Solchen großen
30 Bariumsulfatteilchen fehlt jedoch die Dispergierfähig-
keit in Harzen und organischen Trägern. Wenn sie daher
in Harzpressmassen verwendet werden, erscheinen die Teil-
chen dem bloßen Auge als Aggregate, und wenn sie in Über-
zugsmassen oder Beschichtungsmassen verwendet werden, be-
35 wirken die Teilchen eine Trübung des erhaltenen Überzugs
bzw. der erhaltenen Beschichtung. Die Primärteilchen von
etwa 0,05 μ m oder geringerer Teilchengröße bilden noch

- 1 einen viel härteren Kuchen, und die Sekundärteilchen hier-
aus sind zu groß, um als Streckpigment verwendet zu werden.
Selbst die Pulverisierung des Kuchens in einer kräftigen
Strahlmühle unter Anwendung von Hochdruckluft oder Hoch-
5 druckdampf ergibt lediglich ein stärkeres Zusammenhalten
der Sekundärteilchen.

- Die Verwendung von Bariumsulfat als Streckmittel oder Füll-
stoff beruht auf dessen chemischer und physikalischer
10 Stabilität, wodurch seine Oberfläche inaktiv wird. Eine
weitere Schwierigkeit bei der Verwendung von Bariumsul-
fat als Streckmittel liegt darin, daß Bariumsulfat von
Natur aus in Harzen und organischen Trägern nicht gut
dispergierbar ist.

- 15 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Behebung die-
ser Nachteile und die Bereitstellung eines Verfahrens
zur Herstellung von oberflächenbehandeltem Bariumsulfat
mit kleiner Teilchengröße und verbesserter Dispergier-
20 fähigkeit, das damit insbesondere zur Verwendung als
Streckmittel oder Füllstoff geeignet ist.

- Weitere Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung von
verbesserten Harzmassen wie Harzpressmassen, Beschichtungs-
25 massen und Anstrichmassen, welche ein besonderes, ober-
flächenbehandeltes Bariumsulfat in Plättchenform enthal-
ten.

- Zur Lösung dieser Aufgabe dient das erfindungsgemäße Ver-
30 fahren zur Herstellung von oberflächenbehandeltem Barium-
sulfat, das dadurch gekennzeichnet ist, daß eine wässrige
Lösung eines Alkalisilikates zu einer wässrigen Ausgangs-
aufschlammung von Bariumsulfat, welche Bariumionen im
Überschuß enthält, zugesetzt wird, wobei das Alkalisilikat
35 in Mengen von 0,1-30 Gew.-%, berechnet als Siliziumdioxid
und bezogen auf das Gewicht des Bariumsulfates in der
Aufschlammung, zur Niederschlagung von Bariumsilikat auf

- 1 den Oberflächen des Bariumsulfates in der Aufschlammung
zugesetzt wird, und anschließend eine Mineralsäure zu der
erhaltenen Aufschlammung zugesetzt und diese auf einen pH-
Wert nicht größer als etwa 7 zur Zersetzung des Bariumsili-
5 kates zu wasserhaltigem Siliziumdioxid eingestellt wird.

Vorteilhafte Ausführungsformen des Verfahrens sind in den
Ansprüchen 1 bis 9 näher beschrieben, und weitere Merkmale
der Erfindung ergeben sich aus nachstehender Beschreibung.

- 10 Die wässrige Ausgangsaufschlammung des Bariumsulfates,
welche Bariumionen im Überschuß enthält, kann vorzugs-
weise durch Reaktion von Bariumsulfid mit Schwefelsäure
oder deren wasserlöslichen Salzen wie Natriumsulfat in
einer wässrigen Lösung in Anwesenheit einer Überschuß-
15 menge von Bariumionen hergestellt werden. Diese Reak-
tion in wässriger Lösung kann daher in Anwesenheit von
überschüssigen Mengen an Bariumsulfid, bezogen auf die
Schwefelsäure oder deren Salz, durchgeführt werden. Die
Überschußmengen an Bariumsulfid können durch andere was-
20 serlösliche Bariumsalze wie Bariumchlorid oder -nitrat
ersetzt werden. Obwohl dies nicht kritisch ist, liegen
Bariumionen in der Reaktionslösung üblicherweise in ei-
nem Überschuß von 0,1-20 mol-%, bezogen auf die stöchio-
metrische Menge, und vorzugsweise in einem Überschuß von
25 1-10 mol-% vor. Wie offensichtlich ist, bleiben die über-
schüssigen Bariumionen nach der Reaktion zurück, wobei
eine wässrige Ausgangsaufschlammung des Bariumsulfates
erhalten wird, welche Bariumionen im Überschuß enthält.
- 30 Wenn dagegen die Reaktion in wässriger Lösung stöchio-
metrisch oder nahe bei stöchiometrischen Verhältnissen
oder unter sauren Bedingungen in Anwesenheit von Über-
schußmengen an Schwefelsäure durchgeführt wird, werden
wasserlösliche Bariumverbindungen wie Bariumsulfid oder
35 Bariumnitrat in der erhaltenen Aufschlammung des Barium-
sulfates nach Durchführung der Reaktion aufgelöst, so daß
eine Ausgangsaufschlammung hergestellt wird, welche Barium-

1 ionen im Überschuß enthält.

Die Reaktion in wässriger Lösung wird üblicherweise bei
Temperaturen nicht niedriger als 40°C und vorzugsweise
5 zwischen 60°C und 90°C durchgeführt. Die wässrige Ausgangs-
aufschlammung wird im Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit
des Verfahrens vorzugsweise so hergestellt, daß sie Barium-
sulfat in Mengen von 70 bis 150 g/l enthält. obwohl dies
nicht kritisch ist.

10

Falls erforderlich, kann eine Ausgangsaufschlammung durch
Suspendieren von pulverisiertem Bariumsulfat in Wasser und
anschließende Zugabe einer wasserlöslichen Bariumverbin-
dung, wie sie zuvor genannt wurde, hergestellt werden.

15

Wie im folgenden noch ausführlich beschrieben wird, werden
bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die Überschuß-Barium-
ionen in der Ausgangsaufschlammung mit einem Alkalisilikat
unter Bildung von Bariumsilikat auf der Oberfläche des
20 Bariumsulfates in der Aufschlammung umgesetzt. Wenn da-
her die Aufschlammung Bariumionen in nur einem geringen
Überschuß enthält, schlägt sich keine ausreichende Barium-
silikatmenge auf der Oberfläche des Bariumsulfates nieder,
während bei einem zu großen Überschuß an Bariumionen in
25 der Aufschlammung eine große Menge von Bariumsulfat bei
der Zersetzungsreaktion von Bariumsilikat durch Schwefel-
säure zu wasserhaltigem oder hydratisiertem Silizium-
dioxid gebildet wird, wie im folgenden noch ausführlich
beschrieben wird, und das auf diese Weise erhaltene Barium-
30 sulfat besitzt insgesamt eine geringe Dispergierfähigkeit.
Daher wird es bevorzugt, daß die Ausgangsaufschlammung
Bariumionen in Mengen von 0,1-20 mol-% und besonders
bevorzugt von 1-10 mol-% enthält, bezogen auf das Barium-
sulfat in der Aufschlammung.

35

- 1 Gemäß der Erfindung wird eine wässrige Lösung eines Alkali-
silikates, vorzugsweise von Natriumsilikat oder Kaliumsili-
kat, zu der wässrigen Ausgangsaufschlammung von Bariumsul-
fat zugesetzt, um Bariumsilikat auf der Oberfläche des
5 Bariumsulfates in der Aufschlammung niederzuschlagen bzw.
abzulagern. Das Alkalisilikat wird in Mengen von 0,1-30 Gew.-
% und vorzugsweise von 1-20 Gew.-%, ausgedrückt als Sili-
ziumdioxid, SiO_2 , und bezogen auf das Gewicht des Barium-
sulfates in der Aufschlammung, eingesetzt, so daß die über-
10 schüssigen Bariumionen in der Aufschlammung mit dem Alkali-
silikat unter Bildung eines gleichförmigen Überzuges von
Bariumsilikat auf den Oberflächen des Bariumsulfates in der
Aufschlammung reagieren.
- 15 Wenn eine zu geringe Menge an Alkalisilikat in bezug auf
das Bariumsulfat in der Aufschlammung verwendet wird, wird
eine gleichförmige Beschichtung des Bariumsulfates mit
Bariumsilikat nicht erreicht, während bei Einsatz einer
zu großen Menge eine Überschußmenge an wasserhaltigem bzw.
20 hydratisiertem Siliziumdioxid gebildet wird, wenn das
Bariumsilikat durch eine zu der Aufschlammung nach dem
Niederschlagen des Bariumsilikates auf dem Bariumsulfat
zugesetzte Mineralsäure zersetzt wird, und das überschüs-
sige wasserhaltige bzw. hydratisierte Siliziumdioxid kann
25 die Aggregation von Bariumsulfatteilchen zu nicht er-
wünschten größeren Teilchen bewirken.

Gemäß der Erfindung wird anschließend eine Mineralsäure
zu der Aufschlammung zugesetzt, um das Bariumsilikat auf
30 der Oberfläche des Bariumsulfates unter Bildung eines
Überzuges von wasserhaltigem bzw. hydratisiertem Sili-
ziumdioxid zu hydrolysieren, wobei dieses wasserhaltige
bzw. hydratisierte Siliziumdioxid durch die Formel



dargestellt werden kann. Als Mineralsäuren werden vorzugs-
weise Salzsäure und Salpetersäure verwendet, da diese

1 Säuren keine wasserunlöslichen Bariumsalze in Anwesenheit
von Bariumionen in der Aufschlammung bilden, jedoch kann
auch Schwefelsäure gegebenenfalls verwendet werden. Da
die Hydrolysereaktion von Bariumsilikat bei einem pH-Wert
5 von nicht größer als etwa 7 auftritt, wird die Aufschlammung
üblicherweise auf einen pH-Wert von 2 bis 7 und vorzugsweise
von 5 bis 7 eingestellt, damit Bariumsulfatteilchen gebildet
werden, welche einen Pigment-pH-Wert von etwa 6-8 besitzen.
Die Hydrolysereaktion kann bei Temperaturen von etwa 40°C
10 oder höher und vorzugsweise bei Temperaturen von 60°C bis 90°C
durchgeführt werden.

Die auf diese Weise oberflächenbehandelten Bariumsulfatteilchen
werden rasch abfiltriert, und ein Kuchen hieraus liefert
15 Sekundärteilchen von geringer Teilchengröße und ausgezeichnete
Dispergierfähigkeit in Harzen und organischen Trägern, selbst
wenn die bei der Reaktion in wässriger Lösung hergestellten
Primärteilchen des Bariumsulfates eine Durchschnittsteilchengröße
von 0,5 µm oder weniger besitzen.

20 Gemäß der Erfindung kann das auf diese Weise oberflächenbehandelte
Bariumsulfat weiter mit wasserhaltigen bzw. hydratisierten
Metalloxiden wie hydratisiertem Aluminiumoxid und hydratisiertem
Titandioxid beschichtet werden, um eine noch verbesserte
25 Dispergierfähigkeit zu erreichen. Diese Beschichtung des Bariumsulfates
mit wasserhaltigen bzw. hydratisierten Metalloxiden wird gemäß der
Erfindung dadurch erreicht, daß eine wässrige Lösung einer
wasserlöslichen Metallverbindung zu der wässrigen Aufschlammung
30 des Bariumsulfates, welches einen Niederschlag bzw. eine Beschichtung
von hydratisiertem Siliziumdioxid hierauf besitzt, zugesetzt wird,
und dann die Metallverbindung mit einer Alkaliverbindung oder einer
Säure je nach Abhängigkeit der eingesetzten Metallverbindung zur
Bildung von
35 wasserunlöslichen, hydratisierten Metalloxiden neutralisiert wird.
Die wasserlösliche Metallverbindung wird in Mengen von 0,1-30 Gew.-%,
berechnet als wasserfreies Metall-

1 oxid hierin und bezogen auf das Gewicht des Bariumsulfates
in der Aufschlammung, eingesetzt. Besonders bevorzugt ist
eine Menge von 1-20 Gew.-%, berechnet als wasserfreies Me-
talloxid und bezogen auf Bariumsulfat.

5

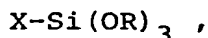
Die Alkaliverbindung oder die Säure, welche zur Zersetzung
der wasserlöslichen Metallverbindung eingesetzt wird, wird
in Abhängigkeit von der verwendeten Metallverbindung ausge-
wählt und ist nicht in spezifischer Weise beschränkt. Je-
10 doch werden Alkaliverbindungen wie Natriumhydroxid, Kalium-
hydroxid und Ammoniak oder Säuren wie Salzsäure und Salpe-
tersäure bevorzugt verwendet, und zwar in ausreichenden
Mengen zur Zersetzung der wasserlöslichen Metallverbin-
dung unter Bildung eines wasserunlöslichen Überzuges von
15 hydratisiertem Metalloxid auf der Oberfläche des Barium-
sulfates. Ausgezeichnete Ergebnisse werden üblicherweise
erzielt, wenn die Alkaliverbindung oder die Säure zu der
Aufschlammung zur Einstellung deren pH-Wertes auf 6-8 zu-
gesetzt wird. Die Zersetzungsreaktion kann ebenfalls bei
20 Temperaturen von 40°C oder höher und vorzugsweise bei
Temperaturen von 60°C bis 90°C durchgeführt werden, ob-
wohl dies nicht kritisch ist.

Die gemäß der Erfindung verwendeten wasserlöslichen Metall-
25 verbindungen umfassen Verbindungen von Magnesium, Aluminium,
Zirkonium, Titan und Zink. Typische Beispiele sind Sulfate,
Chloride und Nitrate. Wasserlösliche, basische Salze wie
Titanylsulfat und Komplexsalze wie Natriumaluminat können
ebenfalls bevorzugt gemäß der Erfindung eingesetzt werden.

30

Da gemäß der Erfindung Bariumsulfat zuvor mit wasserhalti-
gem bzw. hydratisiertem Siliziumdioxid beschichtet wurde,
wird ein gleichförmiger und dichter Überzug von hydrati-
sierten Metalloxiden möglicherweise durch die Reaktion von
35 hydratisiertem Siliziumdioxid mit den auf diese Weise ge-
bildeten Metalloxiden hergestellt, wodurch die Dispergier-
fähigkeit des Bariumsulfates in Harzmassen und organischen

- 1 Trägerzusammensetzungen sowie die Filtrierbarkeit aus der wässrigen Aufschlämmung weiter verbessert wird. Jedoch besitzt Bariumsulfat, welches keine Beschichtung von hydratisiertem Siliziumdioxid aufweist, nur eine geringe Affinität zu gebildeten, wasserhaltigen bzw. hydratisierten Metalloxiden, so daß die Metalloxyde für sich ausfallen, ohne daß sie auf den Oberflächen des Bariumsulfates sich niederschlagen, wodurch keine Verbesserung der Dispergierfähigkeit hiervon erreicht wird.
- 10 Alternativ kann Bariumsulfat, das eine Beschichtung von hydratisiertem Siliziumdioxid hierauf trägt, mit einem Silankupplungsmittel behandelt werden, so daß eine verbesserte Dispergierfähigkeit in Harzmassen und Beschichtungszusammensetzungen erreicht wird. Vorzugsweise wird das Silankupplungsmittel zu der wässrigen Aufschlämmung des Bariumsulfates sukzessiv nach der Zersetzung des Bariumsilikates zu hydratisiertem bzw. wasserhaltigem Siliziumdioxid aus Gründen der Verfahrensökonomie zugesetzt.
- 15 Jedoch können Pulver von Bariumsulfat direkt mit einem Silankupplungsmittel behandelt werden. Das Silankupplungsmittel wird in Mengen von 0,01-5 Gew.-% und vorzugsweise von 0,05-2 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Bariumsulfates, verwendet.
- 25 Silankupplungsmittel sind bekannt und die meisten dieser Mittel besitzen die allgemeine Formel



- 30 worin X eine organische Gruppe bedeutet, die z.B. einen Alkyl-, Vinyl-, Acryloxy-, Methacryloxy-, Amino-, Epoxy-, Mercapto- oder Halogenrest enthält, und R einen Alkylrest darstellt. Einige Beispiele von gemäß der Erfindung anwendbaren Mittel sind Vinyltrimethoxysilan, γ -Anilinpropyltrimethoxysilan, Methyltrimethoxysilan, γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan und γ -Glycydoxytrimethoxysilan.

1 Da Bariumsulfat zuvor eine Beschichtung von wasserhaltigem
Siliziumdioxid hierauf erhielt, reagiert das Silankupp-
lungsmittel mit Hydroxylgruppen des Siliziumdioxids, so daß
ein gleichförmiger und dichter Überzug des Mittels herge-
5 stellt wird. Durch eine solche Behandlung wird jedoch
Bariumsulfat, das keinen Überzug von hydratisiertem Sili-
ziumdioxid besitzt, hinsichtlich der Dispergierfähigkeit
durch eine solche Behandlung wenig verbessert, wahrschein-
lich wegen dem praktischen Ausbleiben von Bindungen zwi-
10 schen der inaktiven Bariumsulfatoberfläche und dem Silan-
kuppungsmittel.

Bariumsulfat, das daher eine Beschichtung von hydratisier-
tem Siliziumdioxid oder eines weiteren Überzuges entweder
15 aus hydratisierten Metalloxiden oder eines Silankuppungs-
mittels besitzt, wird für die Verwendung abfiltriert, ge-
trocknet und pulverisiert. Bariumsulfatteilchen mit einer
Primärteilchengröße von 0,5 μ m oder weniger und selbst
Teilchen von 0,1 μ m oder weniger werden leicht filtriert,
20 bilden jedoch ebenfalls einen Kuchen, der zu fein zer-
teilten Teilchen mittels üblicher Pulverisierungseinrich-
tungen wie einer Strahlmühle pulverisierbar ist. Daher
besitzen die Teilchen eine verbesserte Dispergierbarkeit
in Harzen und organischen Trägern und Harzpressmassen und
25 Überzugsmassen, welche diese Teilchen enthalten, besitzen
eine verbesserte Transparenz und einen verbesserten Glanz.
Ein feuchter Kuchen kann gegebenenfalls in dieser Form für
wässrige Beschichtungszusammensetzungen verwendet werden.

30 Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wurde
überraschenderweise gefunden, daß Bariumsulfatteilchen in
Form von Plättchen nach einer solchen, zuvor beschriebenen
Oberflächenbehandlung die physikalischen Eigenschaften von
Harzmassen verbessern. So besitzt ein Harzpressling aus ei-
35 ner Harzmasse, welche das oberflächenbehandelte Bariumsul-
fat in Plättchenform enthält, verbesserte mechanische Festig-
keitswerte, insbesondere bessere Biegefestigkeit. Eine Be-
schichtungsmasse und eine Anstrichzusammensetzung, welche

1 solches Bariumsulfat enthalten, sind hinsichtlich der physikalischen und chemischen Eigenschaften wie Abriebfestigkeit der Beständigkeit gegenüber Abplatzen, der Haftung an Unterlagen und der Beständigkeit gegenüber Rißbildung stark verbessert. Diese Verbesserungen sind insbesondere erzielbar, wenn das plättchenförmige Bariumsulfat einen Maximaldurchmesser von etwa 0,2-20 μm , eine Breite von 0,2-20 μm und eine Dicke von 0,05-2 μm und besonders bevorzugt einen Maximaldurchmesser von etwa 2-10 μm , eine Breite von 2-10 μm und eine Dicke von 0,1-1 μm besitzt, wobei der maximale Durchmesser hier den längsten Durchmesser des Plättchens und die Breite die Länge des Durchmessers im rechten Winkel zum maximalen Durchmesser bedeuten. Die Verbesserungen können die Folge der Schichtorientierung der Bariumsulfatplättchen in den Harzmassen sein. Jedoch sind Teilchen mit maximalem Durchmesser größer als 20 μm zur Verwendung als Streckpigment nicht geeignet, da solche großen Teilchen als Einzelteilchen in der Zusammensetzung erkennbar sind und den Glanz erniedrigen, während Teilchen mit einem geringeren maximalen Durchmesser als 0,2 μm nur eine geringere Verbesserung der physikalischen Festigkeit in den Harzprodukten ergeben.

Es ist bevorzugt, daß die erfindungsgemäßen Harzmassen das plättchenförmige Bariumsulfat in Mengen von nicht mehr als 50 Gew.-% des Harzes in der Masse enthalten. Die Zugabe des Bariumsulfates in einer zu großen Menge kann im Gegenteil eine Verschlechterung der erhaltenen Masse bewirken.

30 Verschiedene Harze können in den erfindungsgemäßen Harzmassen verwendet werden. Wenn Harzformkörper hergestellt werden sollen, sind geeignete Harze beispielsweise thermoplastische Harze wie Polyvinylchlorid, Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol, Polycarbonat, ABS-Harze, Acrylharze und Polyurethan, sowie hitzehärtbare Harze wie Epoxyharze, Polyesterharze, Harnstoffharze, Melaminharze, Alkydharze

1 und Diallylphthalatharze. Wenn Beschichtungsmassen ein-
 schließlich Anstrichmassen hergestellt werden sollen, wer-
 den vorzugsweise z.B. hitzehärtende Acrylharze, Alkydharze,
 Polyesterharze und Epoxyharze verwendet. Die Harzmasse kann
 5 in Abhängigkeit von dem Harz noch Zusatzstoffe enthalten,
 wie sie bislang in konventioneller Weise in Beschichtungs-
 massen eingegeben wurden. Die Zusätze können beispiels-
 weise Weichmacher, Füllstoffe, Verstärkungsmittel, Aus-
 härtmittel, Katalysatoren, Farbstoffe, Antioxidantien,
 10 Gleitmittel und Lösungsmittel sein.

Wie zuvor beschrieben kann die der Oberflächenbehandlung
 zu unterziehende, wässrige Ausgangsaufschlämmung des Barium-
 sulfates nach einer beliebigen bekannten Methode herge-
 15 stellt werden. Die folgenden Angaben dienen daher nur der
 Erläuterung. Die Primärteilchengröße des sphärischen Ba-
 riumsulfates, das in der Reaktion in wässriger Lösung ge-
 bildet wird, kann üblicherweise durch die Menge an Barium-
 ionen oder Sulfationen, welche im Überschuß in der Reaktions-
 20 lösung enthalten sind, wie auch durch die Reaktionstempla-
 turen, die Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer, das
 Rühren, usw. geregelt werden. Beispielsweise kann ein
 Bariumsulfat mit einer Durchschnittsteilchengröße von
 0,1 μ m oder darunter durch Reaktion in wässriger Lösung
 25 unter kräftigem Rühren hergestellt werden, wobei die Lö-
 sung Bariumionen im Überschuß enthält, wie dies in der
 japanischen Patentanmeldung No. 54-145951 beschrieben ist.

Demgegenüber kann Bariumsulfat in Plättchenform beispiels-
 30 weise durch stöchiometrische Reaktion von Bariumsulfid und
 Schwefelsäure bei einem pH-Wert von etwa 3-6 in wässriger
 Lösung hergestellt werden. Die Primärteilchengröße kann
 ebenfalls durch die Reaktionsbedingungen wie die Tempera-
 turen, Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer und die
 35 Art und die Effizienz des Rührens während der Reaktion
 gesteuert werden.

- 1 Die Erfindung wird im folgenden anhand der Beispiele näher erläutert, ohne daß dies eine Beschränkung bedeutet.

Beispiel 1

- 5 (a) Herstellung von oberflächenbehandeltem Bariumsulfat:
 Eine wässrige Lösung von Schwefelsäure (110 g/l, 20°C)
 und eine wässrige Lösung von Bariumsulfid (120 g/l,
 50°C) wurden in einen mit einem Rührer versehenen
 850 ml Reaktionsbehälter in einer Rate von 700 l/h
 10 Schwefelsäurelösung eingespeist, so daß die erhal-
 tene Aufschlammung unter kräftigem Rühren im Durch-
 schnitt hierin 0,17 Sekunden verweilte, und die Lö-
 sung enthielt Bariumsulfid im Überschuß in Mengen von
 etwa 6 g/l, so daß eine Aufschlammung von sphärischem
 15 Bariumsulfat mit 0,02-0,1 µm Primärteilchengröße und
 etwa 0,05 µm Durchschnittsteilchengröße erhalten wurde.

- Die Aufschlammung wurde in zwei Hälften unterteilt,
 eine Hälfte wurde auf einem Filter abgepreßt und ge-
 20 waschen und der erhaltene, feuchte Kuchen wurde erneut
 in Wasser unter Bildung einer Aufschlammung mit einem
 Gehalt von 500 g/l Bariumsulfat suspendiert. Die Auf-
 schlammung wurde dann sprühgetrocknet und in einer
 Hammermühle behandelt, wobei Bariumsulfatteilchen als
 25 Vergleichsprobe (A) erhalten wurden.

- Die andere Hälfte der Aufschlammung wurde auf 70°C er-
 wärmt, es wurde eine wässrige 10 %ige Natriumsilikat-
 lösung in Mengen von 20 Gew.-%, berechnet als Silizium-
 30 dioxid (SiO₂) und bezogen auf das Bariumsulfat in der
 Aufschlammung, hinzugegeben, um Bariumsilikat auf dem
 Bariumsulfat niederzuschlagen. Dann wurde Salzsäure zu
 der Aufschlammung zugesetzt, um deren pH-Wert auf 2
 einzustellen, um das Bariumsilikat zu wasserhaltigem
 35 bzw. hydratisiertem Siliziumdioxid zu zersetzen, und
 die Aufschlammung wurde 30 Minuten für die Alterung
 stehengelassen, anschließend erfolgte die Zugabe einer

- 1 wässrigen 20 %igen Lösung von Natriumhydroxid zur Einstellung der Aufschlammung auf einen pH-Wert von 7 und die Aufschlammung wurde 30 Minuten altern gelassen. Die Aufschlammung wurde dann auf einem Filter abgepreßt und
5 mit Wasser gewaschen, in einer elektrischen Heizeinrichtung getrocknet und in einer Hammermühle behandelt, wobei Teilchen (I) gemäß der Erfindung von etwa 10 μ m Durchschnittsteilchengröße erhalten wurden.
- 10 Für ein weiteres Vergleichsbeispiel wurde eine wässrige Bariumsulfidlösung mit einer Überschußmenge von Schwefelsäure in der gleichen Weise wie zuvor behandelt, um eine wässrige Bariumsulfataufschlammung mit einem pH-Wert von 1 zu erhalten, welche keine Bariumionen enthielt. Eine wässrige Natriumhydroxidlösung wurde zu
15 der Aufschlammung zur Einstellung ihres pH-Wertes auf 7 zugesetzt, dann wurde eine wässrige 10 %ige Lösung von Natriumsilikat in Mengen von 20 Gew.-%, berechnet als SiO_2 und bezogen auf das Bariumsulfat in der Aufschlammung, zugesetzt. Die erhaltene Aufschlammung
20 wurde in der gleichen Weise wie zuvor aufgearbeitet, wobei Vergleichsteilchen des Bariumsulfates (B) erhalten wurden.
- 25 (b) Herstellung von Harzplatten und Bestimmung ihrer Eigenschaften:
Es wurde eine Masse hergestellt, die aus 100 Gew.-Teilen Polyvinylchloridharz, 45 Gew.-Teilen Dioctylphthalat, 5 Gew.-Teilen epoxidiertem Sojabohnenöl, 0,7 Gew.-Teilen
30 Cadmiumstearat und 0,3 Gew.-Teilen Bariumstearat bestand. Jeweils eine Probe der Bariumsulfatteilchen wurde in den in der Tabelle 1 gezeigten Mengen auf 100 Gew.-Teile der Harzmischung zugesetzt und im Kalandrier bei einer Temperatur von 125°C während 7 Minuten behandelt und dann zu
35 einer Platte geformt. Die Platte wurde dann bei einer Temperatur von 160°C während 10 Minuten gepreßt, um eine Testplatte mit einer Dicke von 1 mm zu erhalten.

1 Die Transparenz der Testplatte wurde als Hunter-L-
Werte in einem Colormeter bestimmt, und die Disper-
gierfähigkeit der Teilchen hierin wurde durch Aus-
zählen der vom nackten Auge wahrnehmbaren Aggregate
5 bestimmt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 1
zusammengestellt.

10

15

20

25

30

35

T A B E L L E 1

		Zugesetztes Bariumsulfat ⁺					
		0	5	10	20	5	
		Hunter-L-Werte (%)				Dispergierfähigkeit	
Vergleich A	94	73	61	43		einige	
Vergleich B	94	70	56	35		viele	
Erfindung I	94	88	86	80		keine	

+) Gew.-Teile auf 100 Gew.-Teile Harz

1 Beispiel 2

(a) Herstellung von oberflächenbehandeltem Bariumsulfat:

Die gemäß Angaben des Beispiels 1 hergestellte wässrige Bariumsulfataufschlammung mit einem Gehalt von 6 g/l Bariumsulfid wurde auf eine Temperatur von 70°C erwärmt, hierzu wurde eine wässrige 10 %ige Natrium-silikatlösung in einer Menge von 5 Gew.-%, berechnet als Siliziumdioxid und bezogen auf das Gewicht des Bariumsulfates in der Aufschlammung, zugesetzt. Zu dieser Aufschlammung wurde Salzsäure zur Einstellung der Aufschlammung auf einen pH-Wert von etwa 4 zugegeben, und die Aufschlammung wurde 30 Minuten altern gelassen. Danach wurde eine wässrige 20 %ige Natrium-aluminatlösung zu der Aufschlammung in einer Menge von 10 Gew.-%, berechnet als Aluminiumoxid (Al_2O_3) und bezogen auf das Gewicht des Bariumsulfates in der Aufschlammung, unter Halten der Aufschlammung auf einem pH-Wert von etwa 6 durch Zugabe von Salzsäure zugesetzt. Zu der erhaltenen Aufschlammung wurde eine wässrige 20 %ige Natriumhydroxidlösung zur Einstellung der Aufschlammung auf einen pH-Wert von etwa 7 zugegeben, anschließend wurde 30 Minuten altern gelassen, wobei hydratisiertes Aluminiumoxid auf der Oberfläche des Bariumsulfates niedergeschlagen wurde. Die Aufschlammung wurde dann filtriert, mit Wasser gewaschen, in einer elektrischen Heizeinrichtung getrocknet und in einer Strahlmühle gemahlen, wobei sphärische Bariumsulfatteilchen mit einer Durchschnittsteilchengröße von 4, um gemäß der Erfindung erhalten wurden. Diese Teilchen wurden mit (II) bezeichnet.

Zum Vergleich wurde die gleiche wässrige Aufschlammung wie zuvor, welche Bariumsulfid in Überschuß enthielt, angesäuert und dann wurde dieselbe Natriumaluminatlösung, wie sie zuvor verwendet wurde, zu der Aufschlammung in einer Menge von 10 Gew.-%, berechnet als Aluminiumoxid und bezogen auf das Gewicht des

1 Bariumsulfates in der Aufschlammung, zugesetzt, während
 der pH-Wert auf etwa 5 durch Zugabe von Salzsäure ge-
 halten wurde. Danach wurde eine wässrige 20 %ige Natrium-
 hydroxidlösung zu der Aufschlammung zur Einstellung des
 5 pH-Wertes hiervon auf etwa 7 zugesetzt, dann wurde die
 erhaltene Aufschlammung 30 Minuten für die Alterung
 stehengelassen. Die Aufschlammung wurde dann in der
 gleichen Weise wie zuvor aufgearbeitet, wobei Ver-
 gleichsteilchen von Bariumsulfat (C) mit einer Durch-
 schnittsteilchengröße von 13 μ m erhalten wurden.
 10

(b) Herstellung einer Beschichtungsmasse und deren Eigen-
 schaften:

Es wurde eine Harzlösung hergestellt, die aus 17,5
 15 Gew.-Teilen Einbrennalkydharz, 8,9 Gew.-Teilen Melamin-
 harz und 4,9 Gew.-Teilen Xylol bestand. Zu der Harz-
 lösung wurden 15 Gew.-Teile einer Probe der Barium-
 sulfatteilchen zugesetzt und hierin in einer Farbmühle
 dispergiert, und es wurden die Größe der Teilchen in
 20 der erhaltenen Dispersion alle 5 Minuten mittels einer
 Feinheitmeßeinrichtung bestimmt. Die Ergebnisse sind in
 der Tabelle 2 gezeigt. Hieraus ist ersichtlich, daß das
 erfindungsgemäß hergestellte Bariumsulfat eine ver-
 besserte Dispergierfähigkeit in dem Träger besaß.

25 Nach einer 60-minütigen Dispersion wurde die erhaltene
 Beschichtungsmasse auf eine Glasplatte mittels einer
 Auftragvorrichtung unter Bildung eines Überzuges von
 152 μ m Dicke aufgebracht, bei Zimmertemperatur getrock-
 30 net und dann bei 140°C während 20 Minuten eingebrannt.
 Der 20°/20°-Glanz und der Hunter-L-Transparenzwert des
 eingebrannten Films wurden in einer Glanzmeßeinrichtung
 bzw. einem Colormeter bestimmt. Die Ergebnisse sind in
 der Tabelle 3 zusammengestellt.

35

1

TABELLE 2

5	Dispergierzeit (min)	Feinheit des Bariumsulfats (μm)		
		II (erfindungs- gemäß)	C (Vergleich)	A (Vergleich)
10	5	25	35	45
	10	15	25	28
	15	9	18	15
	20	5	15	10
	25	< 5	13	8
15	30		12	6
	40		10	< 5
	50		8	
	60		7	

20

TABELLE 3

25	Bariumsulfat		
	II	C	A
Hunter-L-Werte (%)	96	92	95
20°/20°-Glanz	160	98	155

30

35

1 Beispiel 3

(a) Herstellung von oberflächenbehandeltem Bariumsulfat:

Eine wässrige Schwefelsäurelösung (1,28 mol/l, 25°C)
und eine wässrige Bariumsulfidlösung (0,74 mol/l, 48°C)

5 wurden kontinuierlich in einem mit einem Rührer versehenen 250 l-Reaktionsbehälter in Raten von 900 l/h bzw. 1600-1800 l/h eingespeist, so daß das Reaktionsgemisch im Durchschnitt 6 Minuten in dem Behälter bei Temperaturen von etwa 52°C verblieb und Bariumionen
10 in einer Überschußmenge von 0,03 mol/l enthielt, wozu die Einspeisrate der Bariumsulfidlösung gesteuert wurde. Hierbei wurde eine wässrige Aufschlammung erhalten, welche sphärische Teilchen von 0,2 µm Durchschnittsteilchengröße enthielt.

15 Die Aufschlammung wurde in vier Teile unterteilt. Der erste Teil der Aufschlammung wurde filtriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und in einer Strahlmühle behandelt, um eine Vergleichsprobe der Bariumsulfatteilchen (D) zu erhalten.
20

Der zweite Teil der Aufschlammung wurde auf eine Temperatur von 70°C erwärmt, hierzu wurde eine wässrige 30 %ige Natriumhydroxidlösung zur Einstellung des pH-Wertes auf etwa 10 zugesetzt. Danach wurde eine wässrige
25 Natriumsilikatlösung mit einer Konzentration von 100 g/l, berechnet als Siliziumdioxid, zu der Aufschlammung in Mengen von 1,0 Gew.-%, berechnet als Siliziumdioxid und bezogen auf das Gewicht des Bariumsulfates in der Aufschlammung, zugesetzt, und die Aufschlammung wurde
30 10 Minuten gerührt. Dann wurde wässrige 10 %ige Salzsäure zu der Aufschlammung zur Einstellung des pH-Wertes auf etwa 6 zugesetzt, anschließend wurde 30 Minuten altern gelassen, um wasserhaltiges bzw.
35 hydratisiertes Siliziumdioxid auf den Bariumsulfat-oberflächen niederzuschlagen. Die Aufschlammung wurde in der gleichen Weise wie zuvor aufgearbeitet, wobei

1 erfindungsgemäß hergestellte Bariumsulfatteilchen (III)
erhalten wurden.

5 Der dritte Teil der Aufschlammung wurde in der gleichen
Weise wie bei der Herstellung der Teilchen (III) ein-
schließlich der Stufe des Alterns verarbeitet. Danach
wurde eine wässrige 30 %ige Natriumhydroxidlösung zu
der Aufschlammung zur Einstellung des pH-Wertes auf et-
wa 7 zugesetzt, und es wurde γ -Methacryloxypropyltri-
10 methoxysilan in Mengen von 0,5 Gew.-%, bezogen auf das
Bariumsulfatgewicht, zugesetzt, anschließend wurde
30 Minuten altern gelassen. Die erhaltene Aufschlamm-
ung wurde in der gleichen Weise wie zuvor unter Fil-
trieren, Trocknen und Pulverisieren aufgearbeitet,
15 wobei erfindungsgemäß hergestellte Bariumsulfatteil-
chen (IV) erhalten wurden.

Der vierte Teil der Aufschlammung wurde in der gleichen
Weise wie bei der Herstellung der Teilchen (III) be-
20 handelt, um eine Bariumsulfataufschlammung mit einem
Überzug von wasserhaltigem Siliziumdioxid hierauf bei
einem pH-Wert von etwa 6 zu erhalten. Dann wurde eine
wässrige Natriumaluminatlösung zu der Aufschlammung
in Mengen von 2,0 Gew.-%, berechnet als Aluminiumoxid
25 und bezogen auf das Bariumsulfatgewicht in der Auf-
schlammung, zugesetzt, anschließend wurde 10 %ige
Salzsäure zur Einstellung der Aufschlammung auf einen
pH-Wert von etwa 7 zur Niederschlagung von wasserhal-
tigem bzw. hydratisiertem Aluminiumoxid auf der Barium-
30 sulfatoberfläche zugegeben. Die Aufschlammung wurde
in der gleichen Weise wie zuvor aufgearbeitet, um er-
findungsgemäß hergestellte Bariumsulfatteilchen (V)
zu erhalten.

35

- 1 (b) Herstellung von Beschichtungszusammensetzungen und deren Eigenschaften:
Ein Mischlösungsmittel bestehend aus Lacklösungsmittel (Solvesso 150), n-Butanol und Glykolbutyl-
5 äther (Butylcellosolve) in einem Gewichtsverhältnis von 70/20/10 wurde zu einer Lösung eines Mischharzes aus Polyesterharz und Melaminharz in einem Gewichtsverhältnis von 85/15 zur Herstellung einer Harzlösung mit einem Harzgehalt von 50 Gew.-% zugesetzt. Jede der zuvor hergestellten Bariumsulfat-
10 sorten sowie handelsübliches Titandioxid mit einem Siliziumdioxid-Aluminiumoxid-Überzug hierauf und einer Durchschnittsteilchengröße von 0,3 µm wurden zu der Harzlösung in den in der Tabelle 4 gezeigten Mengen zusammen mit Ruß unter Bildung einer Überzugsmasse
15 zugesetzt. Jede Überzugsmasse wurde auf eine geeignete Viskosität eingestellt und auf eine mit Zinkphosphat behandelte Stahlplatte durch Sprühen unter Bildung eines Überzugs mit einer Dicke von 30 µm aufgebracht. Der Überzug wurde dann bei einer Temperatur von 160°C
20 während 30 Minuten unter Bildung eines Filmes eingebrannt.
- 25 Die mechanische Festigkeit des Films als Erichsen-Wert (JIS Z 2247 Methode A) und die Schlagfestigkeit (JIS K 5400-6.13), die Bleistifthärte (JIS K 5400-6.14) und der Glanz bei der Reflexion 20°/20° wurden bestimmt, die Ergebnisse sind in der Tabelle 4 zusammengestellt. Wie hieraus ersichtlich ist, ist der Film aus der Überzugsmasse, welches erfindungsgemäß hergestelltes Barium-
30 sulfat enthält, vergleichbar oder besser als der Film aus der Titandioxid enthaltenden Zusammensetzung hinsichtlich des Glanzes, der Festigkeit und der Härte, während der Film aus den Zusammensetzungen, welche die
35 Vergleichs-Bariumsulfatteilchen enthalten, schlechter als die zuvor genannten Filme hinsichtlich dieser Eigenschaften sind.

T A B E L L E 4

Überzugszusammensetzungen				
	a	b	c	d
Zusammensetzungen ⁺				e
Harzlösung	100	100	100	100
Bariumsulfat III	20			
IV		20		
V			20	
D				20
Titandioxid	20	20	20	40
Ruß	0,35	0,35	0,35	0,7
Eigenschaften				
20°/20°-Glanz	77	80	81	78
Druckhärte (Bleistifthärte)	3 H	3 H	3 H	3 H
Erichsen-Werte (mm)	5,1	5,3	5,4	5,2
Schlagfestigkeit (cm)	40	40	40	40

⁺) Gew.-Teile

1 Beispiel 4

(a) Herstellung von oberflächenbehandeltem Bariumsulfat:

5 Eine wässrige Schwefelsäurelösung (125 g/l, 20°C)
wurde in einen mit einem Rührer versehenen 250 l-
Reaktionsbehälter mit einer Rate von 200 l/h zusam-
men mit einer wässrigen Bariumsulfidlösung (125 g/l,
10 50°C) eingespeist, so daß das Reaktionsgemisch im Be-
hälter einen pH-Wert von etwa 4 besaß,
wobei die Einspeisrate der Bariumsulfidlösung so ge-
steuert wurde, daß eine wässrige Aufschlammung von
Bariumsulfat in Form von Plättchen von 5 µm Länge,
5 µm Breite und 0,5 µm Dicke im Durchschnitt erhal-
ten wurde.

15 Die so hergestellte Aufschlammung wurde in 5 Teile
unterteilt. Der erste Teil der Aufschlammung wurde
auf einer Filterpresse zu einem feuchten Kuchen ab-
gepreßt, und der Kuchen wurde nach dem Trocknen in
einer Hammermühle behandelt, wobei eine Vergleichs-
20 probe von Bariumsulfatteilchen (E) erhalten wurde.

In dem zweiten Teil der Aufschlammung wurde Barium-
sulfid in Mengen von 0,5 mol-%, bezogen auf das Ba-
riumsulfat in der Aufschlammung, aufgelöst, und die
25 erhaltene Aufschlammung wurde auf eine Temperatur von
70°C erwärmt. Danach wurde eine wässrige 10 %ige Na-
triumsilikatlösung zu der Aufschlammung in Mengen von
1,0 Gew.-%, berechnet als Siliziumdioxid und bezogen
auf das Bariumsulfatgewicht in der Aufschlammung, zu-
30 gesetzt, um Bariumsilikat auf dem Bariumsulfat nieder-
zuschlagen. Dann wurde Salzsäure zu der Aufschlammung
zur Einstellung der Aufschlammung auf einen pH-Wert
von etwa 2 unter Zersetzung des Bariumsilikates auf dem
Bariumsulfat zu wasserhaltigem bzw. hydratisiertem Sili-
35 ziumdioxid zugegeben. Nach einer Alterung von 30 Minuten
wurde eine wässrige 30 %ige Natriumhydroxidlösung zu der
Aufschlammung zugesetzt, um diese auf einen pH-Wert von
etwa 7 einzustellen.

- 1 Dann wurde die Aufschlammung filtriert, gewaschen, getrocknet und pulverisiert, um erfindungsgemäß hergestellte Bariumsulfatteilchen (VI) zu erhalten.
- 5 Der dritte Teil der Aufschlammung wurde in der gleichen Weise wie bei der Herstellung der Teilchen (VI) unter Bildung eines Überzuges aus wasserhaltigem Siliziumdioxid auf dem Bariumsulfat behandelt. Zu der erhaltenen Aufschlammung wurde bei einem pH-Wert von etwa 7
- 10 γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan in Mengen von 0,3 Gew.-%, bezogen auf das Bariumsulfatgewicht in der Aufschlammung, zugegeben. Nach einer Alterung von 30 Minuten wurde die Aufschlammung in der gleichen Weise wie zuvor aufgearbeitet, wobei erfindungsgemäß hergestellte Bariumsulfatteilchen (VII) erhalten wurden.
- 15 Der vierte Teil der Aufschlammung wurde in der gleichen Weise wie zuvor zur Bildung einer Bariumsulfataufschlammung mit einem Überzug aus wasserhaltigem Siliziumdioxid behandelt. Dann wurde eine wässrige 30 %ige Natriumhydroxidlösung zu der Aufschlammung zur Einstellung der Aufschlammung auf einen pH-Wert von etwa 6 zugesetzt, hierzu wurde eine wässrige Natriumaluminatlösung in Mengen von 1,0 Gew.-%, berechnet
- 20 als Aluminiumoxid und bezogen auf das Bariumsulfatgewicht in der Aufschlammung, zugesetzt, anschließend wurde Salzsäure zur Einstellung der Aufschlammung auf einen pH-Wert von etwa 7 zur Niederschlagung von Aluminiumoxid auf den Bariumsulfatoberflächen zugesetzt.
- 25 Die Aufschlammung wurde dann in der gleichen Weise wie zuvor aufgearbeitet, wobei erfindungsgemäß hergestellte Bariumsulfatteilchen (VIII) erhalten wurden.
- 30 Zur Herstellung einer weiteren Vergleichsprobe von Bariumsulfatteilchen wurde eine wässrige Natriumhydroxidlösung zu dem fünften Teil der Aufschlammung zur Einstellung der Aufschlammung auf einen pH-Wert von etwa 7 zugesetzt, hierzu wurde dasselbe Silankupplungsmittel
- 35

- 1 wie es zuvor verwendet wurde, in der gleichen Menge zu-
gegeben, anschließend wurde 30 Minuten altern gelassen.
Dann wurde die Aufschlammung in der gleichen Weise wie
5 zuvor aufgearbeitet, wobei eine Vergleichsprobe von Teil-
chen (F) erhalten wurde.
- (b) Herstellung von Harzpressmassen, Harzpresslingen und
deren Eigenschaften:
20 Gew.-Teile jeder Sorte der zuvor hergestellten Ba-
10 riumsulfatteilchen und 80 Gew.-Teile isotaktisches
Polypropylen wurden in einem Henschel-Mischer ver-
mischt, granuliert und zu einem Testformkörper spritz-
gegossen. Die mechanische Festigkeit des Formlings
(bestimmt nach der japanischen Industrienorm JIS K 6758)
15 ist in der Tabelle 5 angegeben. Wie hieraus ersichtlich
ist, besitzen Presslinge, welche erfindungsgemäß herge-
stelltes Bariumsulfat enthalten, größere Biegemoduli
und Werte der Izod-Schlagzähigkeit als Presslinge,
welche die Vergleichsbariumsulfatteilchen enthalten.
- 20 (c) Herstellung von Überzugszusammensetzungen und deren
Eigenschaften:
Zu 100 Teilen der gleichen Harzlösung, wie sie in Bei-
spiel 3 (b) verwendet wurde, wurden 10 Gew.-Teile jeder
25 Bariumsulfatsorte, 0,7 Gew.-Teile Ruß und 40 Gew.-Teile
Titandioxid zugesetzt und hierin unter Bildung einer
Überzugszusammensetzung dispergiert. Die Zusammen-
setzung wurde nach Einstellung der Viskosität auf
zinkphosphatierte Stahlplatten aufgebracht und dann
30 eingebrannt, um einen Film in der gleichen Weise wie
in Beispiel 3(b) herzustellen. Die Erichsen-Werte und
die Schlagfestigkeit (JIS K 5400-6.13) wurden bestimmt,
die Werte sind in Tabelle 5 zusammengestellt.
- 35 Wie hieraus ersichtlich ist, weisen die Filme aus Über-
zugszusammensetzungen, welche erfindungsgemäß herge-
stelltes Bariumsulfat enthalten, verbesserte mecha-
nische Festigkeit auf.

27.10.83

3347191

-29-

1

5

10

15

20

25

30

35

T A B E L L E 5

	Bariumsulfat				
	VI	VII	VIII	E	F
Harzpresslinge					
Biegemodul (kg/cm ²)	22000	24630	23500	16500	16700
Izod-Schlagzähigkeit	130	140	135	91	90
Überzugsfilme					
Schlagfestigkeit (cm)	35	40	35	30	30
Erichsen-Werte (mm)	5,5	6,2	5,8	4,5	4,7